



(19)

(11) Publication number: 05156293

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 03324480

(51) Intl. Cl.: C11D 10/02

(22) Application date: 09.12.91

(30) Priority:

(43) Date of application 22.06.93
publication:(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: TAKANASHI KAZUHIRO
OHIRA KOZO
OGAWA HIDEKO

(74) Representative:

(54) BLEACHING
CLEANSER COMPOSITION
FOR HARD SURFACE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition comprising hydrogen peroxide, succinic anhydride, etc., a surfactant and a hydrotropic agent, capable of being supplied by using a spray container, promoting bleaching and cleaning effects, suitable especially against mildews.

CONSTITUTION: (A) 1-35 wt.% hydrogen peroxide or peroxide (e.g. adduct of sodium carbonate with hydrogen peroxide) to form hydrogen peroxide in an aqueous solution is blended with (B) 1-35wt.% one or more selected from a succinic anhydride, an alkyl- or alkenylsuccinic anhydride or maleic anhydride polymer and a

copolymer of maleic anhydride and a monomer copolymerizable with maleic anhydride, (C) 0.1–10wt.% surfactant, (D) 0.5–30wt.% hydrotropic agent (e.g. diols, alkenylsuccinic acid or its alkali metal salt) and (E) 50–90wt.% water to give the objective composition.

COPYRIGHT: (C)
1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156293

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C11D 10/02

// (C11D 10/02

1:00

7:54

7:26)

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-324480

(22)出願日

平成3年(1991)12月9日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 ▲高▼梨 和宏

栃木県宇都宮市睦町4-12-906

(72)発明者 大平 晃三

栃木県宇都宮市天神2-4-39 ウイング
ステイツ1003

(72)発明者 小川 英子

栃木県宇都宮市川田町1223-35

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 硬質表面用漂白洗浄剤組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物、(b) 無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体、及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸の共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上、(c) 界面活性剤及び(d) ハイドロトロブ剤を含有してなる硬質表面用漂白剤組成物。

【効果】 スプレー容器を用いて泡状での供給が可能となり、使用者が吸入してむせたりせず、また、垂直面での滞留時間が長いので漂白、洗浄効果が促進される。また、この組成物は特にカビ汚れに対する漂白、洗浄に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分 (a)～(d) を含有してなる硬質表面用漂白洗浄剤組成物。

(a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物

(b) 無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸との共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上

(c) 界面活性剤

(d) ハイドロトロブ剤

【請求項2】 水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化*

(a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物 1～35重量%

(b) 無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸との共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上 1～35重量%

(c) 界面活性剤 0.1～10重量%

(d) ハイドロトロブ剤 0.5～30重量%

(e) 水 50～90重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は安全で刺激臭がなく、しかも漂白力の優れた硬質表面用漂白洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 浴室の天井、タイル目地、プラスチックの壁や台所の三角コーナーなどの黒ズミ汚れはCladosporium属等のカビの生産する色素が原因であり、また、水洗便器を長期間継続使用すると、便器の内面と溜水面、特に水封部に着色した汚れの堆積が生ずるが、この汚れは主としてリン酸カルシウム、鉄酸化物等の無機物、粗蛋白質や胆汁分解物等の有機排泄物、微生物或いはその代謝物等である。これらの硬質表面用の汚れはクレンザーや界面活性剤だけでは落とすことが難しい為、現在は次亜塩素酸塩などの塩素系漂白剤を使用したスプレー状の漂白剤組成物が使用されている。

【0003】 しかしながら、次亜塩素酸塩を使用した硬質表面用漂白剤は、性能は優れているが目や皮膚に対する危険性が大きく、特にスプレー状のものは天井等のカビには不向きである。更に、特有の塩素系の臭いが強く、狭い浴室などで使用するには抵抗がある上、誤って酸性の洗剤と併用したりすると有毒ガスを発生するという問題がある。

【0004】 近年、このような危険性のない酸素系漂白剤を使用した硬質表面用漂白剤が検討されている。例えば、特開昭62-4794号公報には、過酸化水素又は過炭酸ソーダと漂白活性化剤とペルオキシ二硫酸塩を併用した組成物が開示されている。漂白活性化剤としては、テト

*物(a) が、炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物、 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 複塩、過ホウ酸ナトリウム1水化物及び過ホウ酸ナトリウム4水化物からなる群から選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の硬質表面用漂白洗浄剤組成物。

【請求項3】 ハイドロトロブ剤が、ジオール類、アルケニルコハク酸又はそのアルカリ金属塩、トルエンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩、キシレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩及び尿素からなる群から選ばれた1種又は2種以上である請求項1又は2記載の硬質表面用漂白洗浄剤組成物。

【請求項4】 下記の (a)～(e) からなるスプレー型硬質表面用漂白洗浄剤組成物。

(a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物 1～35重量%

(b) 無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸との共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上 1～35重量%

(c) 界面活性剤 0.1～10重量%

(d) ハイドロトロブ剤 0.5～30重量%

(e) 水 50～90重量%

ラアセチルジアミン、テトラアセチルグリコールウリル、ペンタエリスリトールテトラアセテートなどが特に優れている。しかしながら、これらの漂白活性化剤は漂白活性種として過酢酸を生成するので、刺激臭が強く実用化は難しい。

【0005】 また、従来より過酢酸以外の漂白活性種を生成する漂白活性化剤と過炭酸ナトリウムや過ホウ酸ナトリウム等に代表される無機過酸化物との組み合わせによる配合組成物も種々開示されており、例えば米国特許第2362401号明細書には過ホウ酸ナトリウムと、無水コハク酸、無水フタル酸、無水安息香酸、無水マレイン酸及び無水グルタル酸等のような固体有機酸無水物のいずれか1つとの組み合わせによる配合組成物が開示されている。また、英国特許第907358号明細書では多くの有機酸無水物は漂白活性化剤としては不適切であることが指摘されたが、米国特許第3338839号明細書では無水フタル酸と無水コハク酸とを等モルで配合することによりその欠点を克服したとし、更に英国特許第2193510号明細書では過ホウ酸ナトリウムと、漂白活性化剤として無水フタル酸と無水マレイン酸もしくは無水コハク酸を特定の比率で組み合わせることにより、漂白性能が向上することが開示されている。

【0006】 硬質表面用漂白洗浄剤組成物の実際の使用形態としてはスプレー容器を用いた泡状スプレーにより漂白洗浄面に適用されるのが性能上、安全上好ましい。しかしながら、従来の硬質表面用漂白洗浄剤組成物は実際の使用場面における状況までは考慮されていないため、泡状スプレーによる漂白洗浄面への適用は実現されていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】酸素系漂白剤を使用した硬質表面用漂白洗浄剤組成物における漂白活性種としては、漂白力が高いこと、少なくとも30分程度は漂白力が持続すること、悪臭、刺激臭がないこと、スプレー容器で泡状に噴射できることなどの条件を要する。本発明者らは、これらの条件を満たす漂白活性種の配合組成について鋭意研究の結果、本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、下記の成分 (a) ~ (d) を含有してなる硬質表面用漂白洗浄剤組成物を提供するものである。

(a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物

(b) 無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸との共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上

(c) 界面活性剤

(d) ハイドロトロブ剤。

【0009】本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物の漂白基剤となる成分 (a) の水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物としては、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、又は $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 複塩、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物、過ケイ酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が例示される。この中でも特に炭酸ナトリウム・過酸化水素付加物、 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{NaCl}$ 複塩、過ホウ酸ナトリウム一水化物及び過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。

(a) 成分は漂白洗浄時（使用時）に1~35重量%、好ましくは2~15重量%の濃度となるように調整して組成物に配合される。使用時の濃度が1重量%未満では効果が不満足であり、また35重量%を越えると溶解性が悪くなる等の問題が生じる。

【0010】本発明に用いられる (b) 成分は漂白活性化剤であり、無水コハク酸、アルキル又はアルケニルコハク酸無水物、無水マレイン酸重合体、及び無水マレイン酸と共重合可能なモノマーと無水マレイン酸との共重合体で骨格中に酸無水物構造を有する共重合体からなる群から選ばれた1種又は2種以上が使用される。組成物中の (b) 成分の配合量は1~35重量%、好ましくは2~15重量%である。無水マレイン酸と共重合可能なモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ジイソブチレン、ペンテン、スチレン、メチルビニルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。無水マレイン酸重合体又は共重合体は平均分子量が500~20万、好ましくは1000~10万、特に好ましくは2000~2万のものが使用される。これらの (b) 成分は耐ケ

ーキング性及び漂白基剤共存下での貯蔵安定性をよくするために、融点が40~80℃のポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はカルボキシメチルセルロースを結合剤として用いた造粒物として使用するのが好ましい。なかでもポリオキシエチレン（平均付加モル数5~100）アルキル ($\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$) エーテルを結合剤として使用した造粒物が溶解性もよく好ましい。

(b) 成分の造粒は (b) 成分を40~98重量部及び結合剤を2~15部、更に必要に応じて他の造粒助剤等を攪拌転動造粒機或いは押出造粒機に供給して行なわれる。造粒物の粒径は $125\mu \sim 3\text{mm}$ 、好ましくは $350\mu \sim 1.5\text{mm}$ の粒子が90%以上になるように調整するのがよい。また、

(b) 成分は造粒処理を施した上で (a) 成分のような過酸化物やアルカリ剤、空気中の水分等と貯蔵中に反応することを防ぐため、コーティング処理されることが好ましい。一般的には、コーティング剤として脂肪酸、ポリエチレングリコール、ヒドロキシプロピルメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリビニルアルコール、シェラック、カルボン酸系ポリマー、デンプン、デキストリン、ゼラチン、水性ゴム、アラビアゴム、トラガカンスゴム、炭酸カルシウム等のカルシウム塩、酸化チタン、ゼオライト、シリカ、アルミナ等の金属酸化物、粘土等特に限定されず使用することができるが、とりわけヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系ポリマーが好適に用いることができる。コーティング剤の使用量は造粒処理後の (b) 成分に0.01~5重量%の範囲で使用されることが溶解性と、保存安定性、ケーキング性を両立でき好ましい。その他更に溶解性を向上させるために、カルボキシメチルセルロースのような崩壊剤や炭酸水素ナトリウムと酒石酸やコハク酸等の常温固体酸の組合せによる発泡剤等を造粒物中に配合することもできる。

【0011】本発明において、(a) 成分と (b) 成分は、モル比で $(a)/(b) = 1/1 \sim 1/0.1$ の範囲で提供されるのが好ましく、モル比が1/1より少なくなると (b) 成分が漂白活性化剤として有効に働かない部分が生じ不経済であり、また1/0.1を上回ると漂白能が不十分となる。

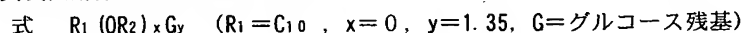
【0012】本発明に用いられる (c) 成分の界面活性剤は、漂白活性種の汚れへの浸透を助長できるので0.1~5重量%、好ましくは0.5~5重量%配合するのが望ましい。界面活性剤としては、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー（プルロニック）、脂肪酸モノグリセリド、及びアミノオキサイド等の非イオン界面活性剤；石鹸、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩等の陰

イオン界面活性剤；モノまたはジアルキルアミン及びそのポリオキシエチレン付加物、モノまたはジ長鎖アルキル第4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0013】本発明の(d)成分であるハイドロトロブ剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等の炭素数1～6のジオール類、アルケニル(C₆～C₁₈)コハク酸又はそのアルカリ金属塩、オルト又はパラトルエンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩、オルト又はパラキシレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩及び尿素からなる群から選ばれた1種又は2種以上を用いるのが特に好ましい。本発明において、ハイドロトロブ剤の添加は大きな意義がある。即ち、硬質表面の漂白洗浄対象面に漂白洗浄剤組成物を噴霧するとき、霧状よりも泡状で供給する方が使用者のミスト吸入によるむせの改善や、垂直面での滞留時間増加による効果向上が期待でき、このような泡状スプレーでの供給は、本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物で界面活性剤とハイドロトロブ剤を組み合わせることによってのみ実現する。本発明に用いられるハイドロトロブ剤(d)は通常組成物中に0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%される。

【0014】本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物にはその他、必要によりニトリロトリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸等のアミノカルボン酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等のジカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリ-α-ヒドロキシアクリル酸等のポリカルボン酸、ホスホン酸、アミノホスホン酸、ヘキサメタリン酸、及びこれらの塩類、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム等の無機・有機ビルダー成分、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の分散剤、粘土やモノアルキルグリセライド等のにがり剤、研磨剤、酵素、蛍光染料、香料、顔料、染料等を配合することもできる。

【0015】本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物の使*



で表されるものを使用した。

＜漂白力測定方法＞モデルカビプレートを手平に置き、硬質表面用漂白剤組成物水溶液を40μl滴下し、30分放置後、水洗、風乾した後、日本電気工業株式会社製測色計1001DPを用いて明度(L値)を測定した。

モデルカビプレート

クラドスポリウム・ヘルバルム(Cladosporium herbarum)を接種し、30℃、14日間培養したプラスチック板(ABS樹脂製)をモデルカビプレートとした(プラスチック板のL値92.4、モデルカビプレートのL値60～70)。

*用時の有効酸素濃度は一般に0.1～3%、好ましくは0.2～1%に調整される。

【0016】本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物は、特にカビ汚れの漂白、洗浄に好適に使用できる。

【0017】本発明の硬質表面用漂白洗浄剤組成物の使用形態としては、一剤型にして使用することもできるし、過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と有機過酸化前駆体の造粒物等を別々に分包しておき、使用直前に両者を混合し、必要により水を添加して使用に供することもできる。そして、溶液或いはスラリーにした組成物混合物を、直ちに対象面に散布あるいは噴霧する形態がとられる。使用液中の水の量は50～90重量%である。特に、本発明の組成物はスプレー容器に充填したスプレー型の硬質表面用漂白洗浄剤組成物として用いるのが好ましい。この場合の好適な各成分の濃度は、

(a) 成分；1～35重量%、好ましくは2～15重量%

(b) 成分；1～35重量%、好ましくは2～15重量%

(a)/(b) = 1/1～1/0.1 (モル比)

(c) 成分；0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%

(d) 成分；0.5～30重量%、好ましくは1～20重量%

(e) 成分；水50～90重量%

である。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、刺激臭がなく、しかも優れた漂白力を示す硬質表面用漂白洗浄剤組成物を得ることができるため、従来の硬質表面用漂白洗浄剤組成物が実用化に際して有していた問題点を解決することができ、スプレー容器を用いた供給が可能となる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】実施例1～4及び比較例1～4

過炭酸ナトリウム10重量%、表1に示す(b)成分、アルキルグリコシド2重量%及び表1に示すハイドロトロブ剤5重量%を含有する硬質表面用漂白洗浄剤組成物水溶液(有効酸素濃度約1.35%)を調製し、漂白力及び泡立ち性の試験に供した。この結果を表1に示す。尚、アルキルグリコシドとしては、

・評価点

L値90以上…○

L値80以上90未満…△

L値80未満…×

＜泡立ち性＞浴室内壁(タイル貼り)垂直面に、硬質表面用漂白剤組成物水溶液をスプレー容器にて壁面より30cm離れた地点より3回噴霧し、泡のボリューム感をパネラー10人により目視観察した。

・評価点(泡にボリューム感があると答えた人数)

8人以上…○

5~7人…△

*【0021】

0~4人…×

*【表1】

配合成分（重量％）		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
過炭酸ナトリウム		10	10	10	10	10	10	10	10
無 水 コ ハ ク 酸		10			10	10	10	10	
アルキル(C ₆) コハク酸無水物			10						
イソブチレンー無水 マレイン酸コポリマー*				10					
アルキルグルコシド		2	2	2	2	2	2	2	2
パラトルエン スルホン酸ナトリウム		5	5	5			5		5
エチレングリコール					5				
イオン交換水		B**	B	B	B	B	B	B	B
評価結果	漂 白 力	○	○	○	○	○	○	○	△
	泡 立 ち 性	○	○	○	○	△	×	×	○

注)

* 商品名 IB-6（イソブチレンーマレイン酸共重合体，平均分子量7000）

** B；全体を100とするためのバランス量の略

【0022】実施例5

過炭酸ナトリウム粒状物35重量％、無水コハク酸造粒物

* 35重量％、パラトルエンスルホン酸ナトリウム粉末27

重量％及びラウリル硫酸ナトリウム粉末3重量％を含有

する硬質表面用漂白洗浄剤組成物を得た。40℃で1週間

保存した該組成物50gを水100gに溶解し、スプレー容

器を用いて浴室の壁に発生したカビに噴霧した。この

際、ボリューム感及び持続性のある泡が得られ、カビ汚 40

れは完全に除去された。

* 無水コハク酸造粒物；無水コハク酸90重量部と結合剤としてポリオキシエチレン（付加モル数20）ステアリルエーテル10重量部を用い造粒し、次いで整粒し、粒径0.7~1mmの造粒物を得、更に外比で2重量部のヒドロキシプロピルメチルセルロースにて造粒物表面をコーティングしたものを使用した。